

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук  
(ФТИ им. А.Ф. Иоффе)



УТВЕРЖДАЮ

Директор

С.В. Иванов

« 01 » 04 2024 г.

Рабочая программа дисциплины

**ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА**

программы подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре

по научной специальности 1.4.15. Химия твердого тела

Срок освоения программы 4 года

Принята решением Ученого совета  
от 06.10.2023 № 05/23

Санкт-Петербург

2024 г.

1 № 7

Рабочая программа дисциплины «Химия твердого тела» составлена на основании программы подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре по научной специальности 1.4.15. Химия твердого тела (далее – программа аспирантуры).

## **1. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ**

Курс предназначен для подготовки аспирантов к кандидатскому экзамену по специальности.

Цель освоения дисциплины «Химия твердого тела» – создание у аспирантов комплекса знаний об основных разделах химии твердого тела, развитие приобретенных ими навыков исследования путем использования накопленных знаний в анализе и интерпретации результатов, получаемых при выполнении темы научно-квалификационной работы; ознакомление аспирантов с последними достижениями в области химии твердого тела и перспективами их применения при создании новых материалов.

Задачи изучения дисциплины:

- развить навыки исследования сложных многокомпонентных систем разного уровня;
- применять имеющиеся знания в различных областях химии твердого тела в стартовую базу теоретических основ выполняемой аспирантом научно-квалификационной работы;
- определиться с языком описания развиваемых при выполнении научно-квалификационной работы теоретических положений;
- тщательно осмыслить исследуемую в научно-квалификационной работе область;
- понимать, что внесено автором в науку и практику, и уметь отстаивать свое мнение.

## **2. МЕСТО ДИСЦИПЛИНЫ В СТРУКТУРЕ ПРОГРАММЫ АСПИРАНТУРЫ**

Данная программа строится на преемственности программ в системе высшего образования и предназначена для аспирантов ФТИ им А.Ф.Иоффе, прошедших обучение по программам подготовки магистров или специалистов, прослушавших в высших учебных заведениях соответствующие курсы. При ее изучении используются знания и навыки, полученные аспирантами при изучении курсов химии твердого тела и предшествующих курсов специальных дисциплин.

Содержание дисциплины служит основой для:

- подготовки к сдаче экзамена по специальности;
- написания кандидатской диссертации;
- осуществления дальнейшей профессиональной деятельности.

Актуальность изучения дисциплины определяется важной ролью химии твердого тела в современной науке и технике, необходимостью комплекса знаний и умений, приобретаемых в ходе изучения курса, для практических применений. Тематика курса соответствует

приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники Российской Федерации: «Индустрия наносистем и материалов».

Курс преподается для аспирантов на 3 году обучения в аспирантуре. Обучение ведется в форме аудиторных занятий, занятий с применением дистанционных технологий и самостоятельной подготовки.

В результате прохождения курса обучения по данной программе, аспирант должен освоить базовые принципы химии твердого тела в русле проблематики лаборатории (группы), где работает его научный руководитель, и где будет проходить самостоятельная научная работа аспиранта. Изучение данной дисциплины и специфика подачи отдельных вопросов может варьироваться в зависимости от индивидуального плана работы аспиранта, согласованного с его научным руководителем в целях оптимального соответствия решаемым задачам.

### **3. ТРЕБОВАНИЯ К РЕЗУЛЬТАТАМ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ**

По окончании изучения дисциплины аспиранты должны будут:

#### **Знать:**

- основные законы химии твердого тела и наноразмерных систем
- современные представления о строении веществ и методы их описания
- физико-химические процессы, протекающие на поверхности твердых тел и в межфазных слоях
- основные соотношения химической термодинамики и особенности их приложения к исследуемым системам
- типы химических реакций и методы описания скорости их протекания
- методы исследования состава, строения и свойств твердых веществ.

#### **Уметь:**

- обосновывать выбор теоретических и экспериментальных методов исследования для каждой конкретной задачи в области химии твердого тела и смежных наук
- пользоваться современными методами синтеза твердых веществ с заданными физико-химическими свойствами
- использовать современные физико-химические методы исследования для решения практических задач в области химии твердого тела.

#### **Владеть:**

- адекватными способами и методами решения теоретических и экспериментальных задач, в том числе, с учетом состава научного коллектива, способностью критически анализировать современные проблемы в области химии твердого тела, ставить задачи и разрабатывать программу исследования



- навыками планирования и проведения экспериментальных исследований, выполнения проектов и заданий по тематике разрабатываемой научной проблемы.

#### 4. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ

##### 4.1. Разделы дисциплины и виды занятий.

Приводимая ниже таблица показывает распределение бюджета учебного времени, отводимого на освоение основных разделов курса согласно учебному плану 72 часа, 2 ЗЕТ.

##### 4.2. Разделы дисциплины и виды занятий.

Наименование разделов и тем	Трудоемкость (в ЗЕТ)	Объем работы (в часах)	Всего учебных занятий (в часах)			
			лекции	лаб. / практ	самостоятельная работа	контроль
1	2	3	4	5	6	7
Раздел 1. Общие положения	0.06	2	2			
Раздел 2. Строение твердых веществ	0.22	8	4		4	
Раздел 3. Химическая связь и электронное строение твёрдых веществ	0.17	6	2		4	
Раздел 4. Реальная структура кристаллов	0.11	4	2		2	
Раздел 5. Фазовые переходы в твёрдых веществах	0.11	4	2		2	
Раздел 6. Химические реакции твёрдых веществ.	0.39	14	8		6	
Раздел 7. Методы синтеза твёрдых веществ	0.44	16	8		8	
Раздел 8. Методы исследования твёрдых веществ	0.11	4	2		2	
Раздел 9. Твёрдофазные материалы	0.39	14	8		6	
<b>Всего по дисциплине</b>	<b>2</b>	<b>72</b>	<b>38</b>		<b>34</b>	Канд. экз.

##### 4.3. Содержание разделов и тем

###### Раздел 1. Общие положения

Специфика химии твёрдого тела как раздела химической науки. Общие отличия строения и свойств твёрдых веществ от газов и жидкостей. Классификация твёрдых веществ. Кристаллические твёрдые тела. Монокристаллы и поликристаллы. Наноразмерные кристаллы. Однофазные и гетерофазные кристаллические тела. Фазойды. Аморфные твёрдые вещества. Стёкла. Некристаллические наночастицы. Микро-, мезо- и макропористые твёрдые тела. Жидкие кристаллы. Значение химии твёрдых тел для материаловедения и химической технологии.

###### Раздел 2. Строение твёрдых веществ

Строение кристаллических твёрдых веществ. Понятие о симметрии кристаллической решётки. Кристаллографические пространственные группы симметрии. Выбор и типы элементарных ячеек. Молекулярные кристаллы. Кристаллы с ионными и ковалентными связями.

ми. Степень ионности связи. Правила Полинга. Металлы и сплавы. Интерметаллические соединения. Кристаллы с участием водородных и ван-дер-ваальсовых связей. Супрамолекулярные образования. Размеры атомов или ионов. Координационные числа.

Способы организации структур. Соединения с каркасной, слоистой и цепочечной структурой. Полиэдрическое описание кристаллических структур. Структуры с гексагональной и кубической плотнейшими упаковками. Тетрагональная упаковка. Дефекты упаковок, политипизм. Изоморфизм.

Некоторые наиболее важные структурные типы. Структуры каменной соли ( $\text{NaCl}$ ) и хлорида цезия ( $\text{CsCl}$ ), сфалерита и вюрцита ( $\text{ZnS}$ ), флюорита ( $\text{CaF}_2$ ) и антифлюорита ( $\text{Na}_2\text{O}$ ). Структурные типы арсенида никеля ( $\text{NiAs}$ ), иодида кадмия ( $\text{CdI}_2$ ) и рутила ( $\text{TiO}_2$ ). Структурные типы перовскита ( $\text{CaTiO}_3$ ) и шпинели ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). Общие сведения о структурах силикатов и алюмосиликатов. Соединения внедрения и клатраты. Органические кристаллические структуры.

Твёрдые растворы замещения, внедрения и вычитания. Изовалентное и гетеровалентное замещение. Нестехиометричные соединения.

Структура аморфных твёрдых тел. Функция радиального распределения. Нерегулярные плотнейшие упаковки. Описание аморфных структур в полиэдрах. Кластерная модель. Стеклообразное состояние вещества. Факторы, влияющие на стеклообразование. Кинетическая природа стеклообразования. Ближний порядок. Структурные единицы. Топология сочленения структурных единиц на примере кварцевого стекла.

Структура квазикристаллов. Несоразмерные структуры. Структура жидких кристаллов.

### **Раздел 3. Химическая связь и электронное строение твёрдых веществ**

Типы химической связи в твердом теле. Ван-дер-ваальсово взаимодействие в молекулярных кристаллах, клатраты. Ионная модель строения кристаллов, константа Маделунга, энергия ионной решетки. Цикл Борна – Габера и термодинамические расчеты.

Основы теорий кристаллического поля и поля лигандов применительно к твердым телам. Влияние  $d$ -электронов. Энергия стабилизации кристаллическим полем и катионное распределение. Эффект Яна—Теллера. Сравнение тетраэдрического и октаэдрического окружений. Эффект неподеленных электронных пар.

Зонная структура кристаллов. Образование зон в результате перекрывания орбиталей. Уровень Ферми. Химический потенциал. Заселенность зон, ее влияние на электрофизические свойства кристаллов. Валентная зона, запрещенная зона, зона проводимости. Металлы и диэлектрики. Собственные и примесные полупроводники. Электронная и дырочная проводимость. Общие представления о методах расчета зонной структуры кристаллов. Границы применимости зонной модели.



Цепочечные структуры и одномерная проводимость. Двумерные проводники и интеркаляты. Пайерлсовское искажение.

Слабые невалентные взаимодействия в твердых супрамолекулярных образованиях. Наноструктуры, объёмные кластеры.

#### **Раздел 4. Реальная структура кристаллов**

Совершенные и несовершенные кристаллы. Типы дефектов. Электронные дефекты. Собственные точечные дефекты. Термодинамические причины образования точечных дефектов. Дефектообразование и нестехиометрия кристаллов. Дефекты по Шоттки и Френкелю. Примесные точечные дефекты. Нейтральные и заряженные точечные дефекты. Квазихимическая модель описания равновесия точечных дефектов. Взаимодействие точечных дефектов. Ассоциаты дефектов. Центры окраски. Взаимосвязь концентрации примесей и собственных точечных дефектов. Влияние точечных дефектов на свойства неорганических веществ. Методы создания неравновесных концентраций точечных дефектов: закалка, механическое и радиационное воздействие.

Подвижность точечных дефектов. Движущая сила процесса диффузии. Диффузия и самодиффузия в твёрдых телах. Основные механизмы самодиффузии. Коэффициент диффузии, энергия активации диффузии. Диффузия, обусловленная градиентом концентраций, законы Фика. Диффузия точечных дефектов в электрическом поле. Уравнение Нернста—Эйнштейна. Методы исследования диффузии. Ионная проводимость. Подвижность, числа переноса. Температурная зависимость ионной проводимости. Собственная и примесная проводимость. Суперионные проводники (твёрдые электролиты).

Твёрдые тела со структурной разупорядоченностью. Протяженные дефекты. Структуры кристаллографического сдвига. Дефекты упаковки. Границы блоков и антифазные домены (границы). Гетерогенные включения. Нейтральные и заряженные протяженные дефекты. Дислокации в кристаллах, основные виды. Причины возникновения дислокаций. Движение дислокаций. Влияние дислокаций на свойства кристаллов. Экспериментальные методы исследования дислокаций.

Поверхность как дефект строения твёрдого тела. Поверхностная энергия кристалла. Искажение структуры и электронного строения в приповерхностных слоях. Роль поверхности в химических реакциях твёрдых тел. Роль соотношения объем–поверхность в свойствах твёрдых тел. Общие особенности химии твёрдых наноразмерных частиц. Экспериментальные методы изучения поверхности.

#### **Раздел 5. Фазовые переходы в твёрдых веществах**

Термодинамическая классификация фазовых переходов. Стабильные и метастабильные фазы. Представление фазовых переходов на диаграммах состояния. Структурные изменения при фазовых переходах. Изменения структуры с ростом температуры и давления. Мартенситные превращения. Механизмы фазовых переходов. Бинодальный и спинодальный

распад фаз переменного состава. Кинетика фазовых переходов. Скорость зародышеобразования. Общая скорость превращения, уравнение Аврами. Факторы, влияющие на кинетику фазовых переходов. Переходы типа порядок–беспорядок.

Несоразмерные фазы. Жидкокристаллическое состояние. Некристаллическое состояние и фазовые переходы в стеклах.

## **Раздел 6. Химические реакции твёрдых веществ**

Термодинамические оценки возможности прохождения химических реакций с участием твёрдых тел. Общие закономерности скорости гетерогенных химических процессов с участием твёрдых тел. Элементарные кинетические стадии процессов. Роль массопереноса. Процессы, лимитируемые диффузионными и кинетическими стадиями. Роль зародышеобразования в процессах, сопровождающихся образованием твёрдых продуктов. Термодинамика формирования новой фазы. Критическое пересыщение, критический размер зародыша. Кинетика образования и роста зародышей.

Классификация химических гетерогенных процессов с участием твёрдых фаз. Термическое разложение твёрдых фаз с образованием продуктов в различных фазовых состояниях. Распад твёрдых растворов по спинодальному механизму и механизму роста зародышей. Реакции твёрдая фаза — твёрдая фаза, твёрдая фаза — жидкость, твёрдая фаза — газ. Кинетические особенности процессов в каждом случае.

Основные факторы, влияющие на реакционную способность твёрдых тел. Роль примесей и дефектов. Химические реакции на поверхности. Методы управления развитием процессов с участием твёрдых тел. Нетермические способы повышения реакционной способности твёрдых тел: фотохимические, радиационно-химические, механические и др.

## **Раздел 7. Методы синтеза твёрдых веществ**

Термодинамические основы синтеза твёрдых веществ.  $P$ - $T$ -х фазовые диаграммы двухкомпонентных систем как геометрическое представление термодинамических данных. Правило фаз Гиббса. Работа с проекциями и сечениями  $P$ - $T$ -х диаграмм. Основные типы фазовых диаграмм двухкомпонентных систем конденсированных фаз: с простой эвтектикой, с образованием конгруэнтно и инконгруэнтно плавящихся промежуточных соединений, с раслаиванием в жидкой фазе, с неограниченными и ограниченными твёрдыми растворами, с полиморфизмом компонентов и соединений. Диаграммы состояния трёхкомпонентных систем конденсированных фаз. Фазовые равновесия в субсолидусной области. Использование фазовых диаграмм для выбора условий синтеза.

Синтез путём твёрдофазных реакций. Основные термодинамические и кинетические закономерности. Роль неавтономного состояния вещества в твёрдофазных реакциях. Экспериментальное осуществление твёрдофазных реакций, роль температуры. Методы интенсификации твёрдофазных процессов: диспергирование исходных веществ, методы химической гомогенизации. Совместное осаждение компонентов из растворов. Криохимический синтез



и распылительная сушка. Кристаллизация из гелей. Золь-гель-процесс. Механохимическое стимулирование твёрдофазных процессов. Основные закономерности и возможности механохимических процессов. Саморазвивающийся высокотемпературный синтез. Твёрдофазный синтез при высоких давлениях.

Кристаллизация из растворов и расплавов. Использование фазовых диаграмм. Кривые растворимости. Основные кинетические закономерности. Особенности зародышеобразования. Возможность образования метастабильных фаз. Политермические и изотермические процессы синтеза. Экспериментальное оформление. Методы электрохимического синтеза.

Кристаллизация из паровой фазы. Основные термодинамические и кинетические закономерности. Процессы сублимации-конденсации. Управление составом внутри области гомогенности отжигом в паре компонентов. Синтез и очистка веществ с помощью химических транспортных реакций в паровой фазе. Теоретические основы, основные закономерности и возможности.

Гидротермальные методы синтеза твёрдых веществ. Применение различных физических (ультразвукового, микроволнового и др.) воздействий при синтезе твёрдофазных веществ.

Выращивание монокристаллов. Общие кинетические особенности. Механизмы роста кристаллов. Выращивание из расплавов и растворов. Методы Чохральского и Бриджмена—Стокбаргера. Зонная плавка. Рост из «раствора в расплаве». Выращивание из газовой фазы. Газоплазменный метод Вернейля.

Получение твёрдых веществ в виде тонких слоев и плёнок. Поликристаллические и эпитаксиальные пленки. Физические методы: лазерная абляция, магнетронное распыление, электронно-лучевое испарение. Химическое осаждение из паровой фазы, использование гидридов, галогенидов, металлоорганических соединений. Метод молекулярного и ионного насаивания. Получение плёнок из растворов и расплавов. Жидкофазная эпитаксия. Электрохимическая кристаллизация плёнок и покрытий.

Керамика. Основные закономерности и способы спекания. Способы получения твёрдых аморфных веществ и стекол. Методы получения твёрдых фаз в виде наночастиц и нанокристаллических образований.

## **Раздел 8. Методы исследования твёрдых веществ**

Методы изучения кристаллического строения твёрдых тел. Дифракция рентгеновских лучей. Закон Брэгга, расчет межплоскостных расстояний. Метод порошка, научные основы и применение. Метод Гинье. Индицирование рентгенограмм. Идентификация веществ по рентгенограммам, рентгенофазовый анализ. Общие представления о структурном анализе по порошковым данным. Метод Ритвельда. Рентгенографическое исследование монокристаллов,



общие представления о ходе структурного анализа. Получение структурных данных с помощью электронной и нейтронной дифракции. Особенности и возможности методов.

Другие методы изучения строения твёрдых веществ. Кристаллооптический анализ.

Электронная микроскопия: принципы и возможности сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, туннельной электронной и атомно-силовой микроскопии. Электронная микроскопия высокого разрешения.

Спектральные методы: колебательная спектроскопия, ИК- и КР-спектры; спектроскопия видимого излучения и УФ-спектроскопия; спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР); мёссбауэровская спектроскопия.

Методы определения химического состава. Химический элементный анализ. Рентгенофлуоресцентный анализ. Локальный рентгеноспектральный анализ, масс-спектрометрические методы, атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная спектроскопия.

Методы исследования поверхности. Оже-электронная спектроскопия, рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), обратное резерфордское рассеяние. Методы исследования ближнего окружения атомов. Рентгеновская абсорбционная спектроскопия (EXAFS, XANES).

Исследования термических свойств веществ. Термогравиметрический анализ. Дифференциально-термический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия.

Методы исследования электрических и магнитных свойств.

## **Раздел 9. Твёрдофазные материалы**

Классификация твёрдофазных материалов по функциональным свойствам. Ионная проводимость и твердые электролиты. Суперионные проводники. Катионные проводники. Кислород-ионные проводники. Галогенид-ионные проводники. Применение твёрдых электролитов (источники тока, топливные элементы, химические датчики).

Полупроводники. Классификация полупроводниковых материалов. Элементарные полупроводники: германий и кремний. Полупроводниковые соединения  $A^3B^5$  и  $A^2B^6$ . Кристаллохимические особенности. Арсенид галлия. Нитрид галлия. Химические основы легирования полупроводников. Гетероструктуры и сверхрешётки. Основные области применения полупроводников.

Диэлектрики. Химическая и физическая природа диэлектриков. Наведенная и спонтанная поляризация. Сегнетоэлектрики, пироэлектрики и пьезоэлектрики. Примеры. Области применения сегнетоэлектриков, пироэлектриков и пьезоэлектриков.

Магнитные материалы. Функциональные параметры. Классификация магнитных материалов, основные структуры и свойства (металлы и сплавы, оксиды переходных металлов, шпинели, гранаты, перовскиты, гексаферриты). Области применения, взаимосвязь структу-

ры и свойств. Материалы с эффектом гигантского (ГМС) и колоссального (КМС) магнитного сопротивления.

Оптические материалы. Люминесцентные материалы и люминофоры. Фосфоресцирующие материалы. Твердотельные источники лазерного излучения (рубиновый и неодимовый лазеры). Нелинейные оптические материалы. Основные области применения.

Сверхпроводящие материалы. Традиционные (металлы и интерметаллиды) и высокотемпературные (оксиды) сверхпроводники. Области и перспективы применения.

Теплоизоляционные и конструкционные материалы. Тугоплавкие материалы. Металлы и сплавы, оксиды, карбиды, бориды, нитриды, силициды. Композиционные материалы, их классификация и методология создания. Металлсодержащие композиционные материалы. Градиентные материалы.

Аморфные материалы и стёкла. Факторы, влияющие на стеклообразование. Оксидные и халькогенидные стёкла. Электропроводящие стекла. Металлические стёкла. Ситаллы (стеклокерамика). Двухфазные и пористые стёкла. Различные области применения стёкол. Жидкие кристаллы.

Органические функциональные материалы. Основные типы и области применения. Биоматериалы.

## **5. ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ**

Технология процесса обучения по дисциплине «Химия твердого тела» включает в себя следующие образовательные мероприятия:

- аудиторные занятия (лекционно-семинарская форма обучения);
- самостоятельная работа аспирантов;
- контрольные мероприятия в процессе обучения и по его окончанию.

В учебном процессе используются как активные, так и интерактивные формы проведения занятий: дискуссия, метод поиска быстрых решений в группе, мозговой штурм.

Аудиторные занятия проводятся в интерактивной форме с использованием мультимедийного обеспечения (ноутбук, проектор) и технологии проблемного обучения.

Презентации позволяют качественно иллюстрировать практические занятия схемами, формулами, чертежами, рисунками. Кроме того, презентации позволяют четко структурировать материал занятия.

Электронная презентация позволяет отобразить процессы в динамике, что позволяет улучшить восприятие материала.

Самостоятельная работа организована в соответствии с технологией проблемного обучения и предполагает следующие формы активности:

- самостоятельная проработка учебно-проблемных задач, выполняемая с привлечением основной и дополнительной литературы;



- поиск научно-технической информации в открытых источниках с целью анализа и выявления ключевых особенностей;

Основные аспекты применяемой технологии проблемного обучения:

- постановка проблемных задач отвечает целям освоения дисциплины «Физическая химия» и формирует необходимые компетенции;
- решаемые проблемные задачи стимулируют познавательную деятельность и научно-исследовательскую активность аспирантов.

## **6. ОЦЕНОЧНЫЕ СРЕДСТВА ДЛЯ ТЕКУЩЕГО КОНТРОЛЯ И ПРОМЕЖУТОЧНОЙ АТТЕСТАЦИИ**

Цель контроля - получение информации о результатах обучения и степени их соответствия результатам обучения.

### **6.1. Текущий контроль**

Текущий контроль успеваемости, т.е. проверка усвоения учебного материала, регулярно осуществляется на протяжении семестра. Текущий контроль знаний аспирантов реализуется в виде выступлений на семинарах по индивидуальным домашним заданиям, ответам на тестовые вопросники, проведением теоретических зачетов. Критерии формирования оценки – посещаемость занятий, активность студентов на лекциях, уровень подготовки.

Текущая самостоятельная работа аспиранта направлена на углубление и закрепление знаний, развитие практических умений.

### **6.2. Промежуточная аттестация.**

Промежуточная аттестация проводится в форме кандидатского экзамена с оценкой. Критерии формирования оценки – уровень знаний пройденного курса.

#### **Примерный перечень экзаменационных вопросов**

1. Общие отличия строения и свойств твёрдых веществ от газов и жидкостей. Классификация твёрдых веществ. Кристаллические твёрдые тела.
2. Строение кристаллических твёрдых веществ.
3. Понятие о симметрии кристаллической решётки. Кристаллографические пространственные группы симметрии. Выбор и типы элементарных ячеек.
4. Молекулярные кристаллы. Кристаллы с ионными и ковалентными связями. Степень ионности связи. Правила Полинга.
5. Металлы и сплавы. Интерметаллические соединения.
6. Кристаллы с участием водородных и ван-дер-ваальсовых связей. Супрамолекулярные образования. Размеры атомов или ионов. Координационные числа.
7. Способы организации структур. Дефекты упаковок, политипизм. Изоморфизм.
8. Наиболее важные структурные типы.

9. Твёрдые растворы замещения, внедрения и вычитания. Изовалентное и гетерова-  
лентное замещение. Нестехиометричные соединения.
10. Структура аморфных твёрдых тел. Функция радиального распределения. Нерегу-  
лярные плотнейшие упаковки.
11. Стеклообразное состояние вещества. Факторы, влияющие на стеклообразование.
12. Кинетическая природа стеклообразования. Ближний порядок. Структурные еди-  
ницы.
13. Структура квазикристаллов. Несоразмерные структуры. Структура жидких кри-  
сталлов.
14. Типы химической связи в твердом теле.
15. Основы теорий кристаллического поля и поля лигандов применительно к твер-  
дым телам.
16. Энергия стабилизации кристаллическим полем и катионное распределение. Эф-  
фект Яна—Теллера. Эффект неподеленных электронных пар.
17. Зонная структура кристаллов. Общие представления о методах расчета зонной  
структуры кристаллов. Границы применимости зонной модели.
18. Цепочечные структуры и одномерная проводимость. Двумерные проводники и  
интеркаляты.
19. Слабые невалентные взаимодействия в твердых супрамолекулярных образова-  
ниях. Наноструктуры, объёмные кластеры.
20. Совершенные и несовершенные кристаллы. Типы дефектов. Электронные дефек-  
ты.
21. Собственные точечные дефекты. Термодинамические причины образования то-  
чечных дефектов.
22. Дефектообразование и нестехиометрия кристаллов. Дефекты по Шоттки и Френ-  
келю. Примесные точечные дефекты.
23. Взаимосвязь концентрации примесей и собственных точечных дефектов. Влияние  
точечных дефектов на свойства неорганических веществ.
24. Методы создания неравновесных концентраций точечных дефектов.
25. Подвижность точечных дефектов. Движущая сила процесса диффузии. Диффузия  
и самодиффузия в твёрдых телах.
26. Основные механизмы самодиффузии. Коэффициент диффузии, энергия актива-  
ции диффузии. Диффузия, обусловленная градиентом концентраций, законы Фика.
27. Диффузия точечных дефектов в электрическом поле. Уравнение Нернста—  
Эйнштейна.
28. Методы исследования диффузии.
29. Суперионные проводники (твердые электролиты).



30. Твёрдые тела со структурной разупорядоченностью. Протяженные дефекты.
31. Структуры кристаллографического сдвига.
32. Дефекты упаковки. Границы блоков и антифазные домены (границы).
33. Гетерогенные включения. Нейтральные и заряженные протяженные дефекты.
34. Дислокации в кристаллах, основные виды. Причины возникновения дислокаций.

Движение дислокаций. Влияние дислокаций на свойства кристаллов. Экспериментальные методы исследования дислокаций.

35. Поверхность как дефект строения твёрдого тела. Поверхностная энергия кристалла.
36. Роль поверхности в химических реакциях твёрдых тел. Роль соотношения объем–поверхность в свойствах твёрдых тел.
37. Общие особенности химии твёрдых наноразмерных частиц.
38. Экспериментальные методы изучения поверхности.
39. Термодинамическая классификация фазовых переходов.
40. Структурные изменения при фазовых переходах. Изменения структуры с ростом температуры и давления. Мартенситные превращения.
41. Механизмы фазовых переходов. Бинодальный и спинодальный распад фаз переменного состава.
42. Кинетика фазовых переходов. Скорость зародышеобразования. Общая скорость превращения, уравнение Аврами. Факторы, влияющие на кинетику фазовых переходов. Переходы типа порядок–беспорядок.
43. Жидкокристаллическое состояние. Некристаллическое состояние и фазовые переходы в стеклах.
44. Термодинамические оценки возможности прохождения химических реакций с участием твердых тел.
45. Закономерности скорости гетерогенных химических процессов с участием твердых тел. Элементарные кинетические стадии процессов.
46. Роль массопереноса. Процессы, лимитируемые диффузионными и кинетическими стадиями.
47. Роль зародышеобразования в процессах, сопровождающихся образованием твердых продуктов.
48. Термодинамика формирования новой фазы.
49. Критическое пересыщение, критический размер зародыша. Кинетика образования и роста зародышей.
50. Классификация химических гетерогенных процессов с участием твердых фаз.
51. Факторы, влияющие на реакционную способность твёрдых тел. Роль примесей и дефектов. Химические реакции на поверхности.

52. Методы управления развитием процессов с участием твёрдых тел. Нетермические способы повышения реакционной способности твёрдых тел: фотохимические, радиационно-химические, механические и др.
53.  $P$ - $T$ -х фазовые диаграммы двухкомпонентных систем как геометрическое представление термодинамических данных.
54. Правило фаз Гиббса. Работа с проекциями и сечениями  $P$ - $T$ -х диаграмм.
55. Основные типы фазовых диаграмм двухкомпонентных систем конденсированных фа
56. Диаграммы состояния трёхкомпонентных систем конденсированных фаз.
57. Фазовые равновесия в субсолидусной области. Использование фазовых диаграмм для выбора условий синтеза.
58. Методы реализации твёрдофазных реакций. Основные термодинамические и кинетические закономерности.
59. Методы интенсификации твёрдофазных процессов: диспергирование исходных веществ, методы химической гомогенизации.
60. Кристаллизация из растворов и расплавов.
61. Кристаллизация из паровой фазы.
62. Гидротермальные методы синтеза твёрдых веществ.
63. Выращивание монокристаллов. Общие кинетические особенности. Механизмы роста кристаллов.
64. Твёрдых веществ в виде тонких слоев и плёнок. Поликристаллические и эпитаксиальные пленки.
65. Керамика. Основные закономерности и способы спекания. Способы получения твердых аморфных веществ и стекол. Методы получения твёрдых фаз в виде наночастиц и нанокристаллических образований.
66. Методы изучения кристаллического строения твёрдых тел.
67. Дифракция рентгеновских лучей. Закон Брэгга, расчет межплоскостных расстояний. Метод порошка, научные основы и применение. Метод Гинье.
68. Общие представления о структурном анализе по порошковым данным. Метод Ритвельда.
69. Рентгенографическое исследование монокристаллов, общие представления о ходе структурного анализа.
70. Получение структурных данных с помощью электронной и нейтронной дифракции. Особенности и возможности методов.
71. Другие методы изучения строения твёрдых веществ. Кристаллооптический анализ.
72. Электронная микроскопия



73. Спектральные методы
74. Методы определения химического состава.
75. Методы исследования поверхности.
76. Исследования термических свойств веществ.
77. Методы исследования электрических и магнитных свойств.
78. Классификация твёрдофазных материалов по функциональным свойствам. Ионная проводимость и твердые электролиты.
79. Полупроводники. Классификация полупроводниковых материалов. Элементарные полупроводники: германий и кремний.
80. Химические основы легирования полупроводников. Гетероструктуры и сверхрешётки. Основные области применения полупроводников.
81. Диэлектрики. Химическая и физическая природа диэлектриков. Наведенная и спонтанная поляризация.
82. Сегнетоэлектрики, пироэлектрики и пьезоэлектрики. Примеры. Области применения сегнетоэлектриков, пироэлектриков и пьезоэлектриков.
83. Магнитные материалы. Функциональные параметры. Классификация магнитных материалов, основные структуры и свойства (металлы и сплавы, оксиды переходных металлов, шпинели, гранаты, перовскиты, гексаферриты).
84. Материалы с эффектом гигантского (ГМС) и колоссального (КМС) магнитного сопротивления.
85. Оптические материалы. Нелинейные оптические материалы.
86. Сверхпроводящие материалы. Традиционные (металлы и интерметаллиды) и высокотемпературные (оксиды) сверхпроводники.
87. Теплоизоляционные и конструкционные материалы.
88. Тугоплавкие материалы.
89. Аморфные материалы и стёкла. Факторы, влияющие на стеклообразование.
90. Оксидные и халькогенидные стёкла. Электропроводящие стекла. Металлические стёкла. Ситаллы (стеклокерамика).
91. Двухфазные и пористые стёкла.
92. Органические функциональные материалы. Основные типы и области применения.
93. Биоматериалы.

## **7. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ И ИНФОРМАЦИОННОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ**

### **7.1. Основная литература**

1. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. Т.1. Санкт-Петербург: Изд-

во С.-Петербур. гос. ун-та, 2000.

2. Третьяков Ю.Д., Путляев В.И. Введение в химию твердофазных материалов. М. : Изд-во Моск. ун-та: Наука, 2006.
3. Синельников Б.М. Химия кристаллов с дефектами. М. : Высшая школа, 2005.
4. Кнотько А.В., Пресняков И.А., Третьяков Ю.Д. Химия твердого тела : учеб. пособие для вузов. М. : Academia, 2006.
5. Бокштейн Б. С., Ярославцев А. Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах. М. : МИСИС, 2005.
6. Фахльман Б. Химия новых материалов и нанотехнологии. Долгопрудный: Интеллект, 2011.
7. Ярославцев А.Б. Химия твердого тела. М. : Научный Мир, 2009.
8. Ярославцев А.Б. Наноматериалы: Свойства и перспективные применения. М.: Научный мир, 2014.

## **7.2. Дополнительная литература**

1. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. В 2-х частях. Ч. 1. Пер. с англ. М.: Мир, под редакцией академика Ю. Д. Третьякова, 1988.
2. Жуковский В.М., Петров А.Н. Введение в химию твердого тела. Свердловск: Изд-во УрГУ, 1978.
3. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978.
4. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982.
5. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М. :Мир, 1969.
6. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Москва: Физматлит, 2005.
7. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. Москва: Техносфера, 2005.
8. Тушинский Л.И. Методы исследований материалов: Структура, свойства и процессы нанесения неорганических покрытий. М. :Мир, 2004.
9. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. Учеб. пособие. 3-е изд., испр. и доп. М. : Высш. Школа, 1982.
10. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: изд-во: Химия, 1978.
11. Мелихов И.В. Физико-химическая эволюция твердого вещества. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006.
12. Фистуль В.И. Физика и химия твердого тела (1 том). Учебник для вузов. М.: Металлургия, 1995.
13. Ковтуненко П.В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами. М.: Высш. школа, 1993.



14. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т. 1 – 3. М.: Мир, 1987 - 1988.

15. Рао Ч.Н.Р., Гопалакришнан Дж. Новые направления в химии твердого тела. Структура, синтез, свойства, реакционная способность и дизайн материалов Новосибирск : Наука, 1990.

### 7.3. Интернет-ресурсы

1. База данных и программный комплекс для термодинамических расчетов ИВТАН-ТЕРМО

2. Автоматизированная информационно-библиотечная система ИРБИС

3. Интерактивная база данных книг и журналов Springer Link.

4. Интернет сайты ведущих государственных вузов и научных организаций РФ: МГУ, СПбГУ, РХТУ, ФТИ им. А.Ф. Иоффе, НГУ, РАН РФ и др.

5. Интернет сайты зарубежных научных и учебных центров: NBS USA, MTI UK, ChLab Japan, NSRDS и др.

6. Нанометр (нанотехнологическое сообщество) – <http://www.nanometer.ru>

7. Основные Отечественные журналы:

- Конденсированные среды и межфазные границы (<https://journals.vsu.ru/kcmf>)

- Журнал прикладной химии (<http://j-applchem.ru/>)

- Неорганические материалы (<https://sciencejournals.ru/journal/neorgmat/>)

- Журнал неорганической химии (<https://sciencejournals.ru/journal/nergkhim/>)

*Отечественные журналы в переводе:*

Nanosystems: physics chemistry mathematics (<http://nanojournal.ifmo.ru/en/>; доступ с 2011 по текущий год)

*Основные Иностранные журналы:*

- Solid State Chemistry (<https://www.sciencedirect.com/journal/journal-of-solid-state-chemistry>)

- Ceramics International (<https://www.sciencedirect.com/journal/ceramics-international>)

- Journal of Alloys and Compounds (<https://www.sciencedirect.com/journal/journal-of-alloys-and-compounds>)

- Journal of European Ceramic Society (<https://www.sciencedirect.com/journal/journal-of-the-european-ceramic-society>)

## 8. МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ

*Лекционная аудитория оборудована:*

- Столы – 8;
- Стулья – 20;
- Доска магнитно-маркерная;
- Персональный компьютер;
- Экран для презентаций;

- Мультимедийный проектор;
- Акустическая система;
- Радиомикрофоны;
- Микшерный пульт

Программа разработана:

г.н.с. лаборатории новых неорганических материалов, д-р хим. наук,  
член-корр. РАН Гусаров В.В.

